

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06196173
PUBLICATION DATE : 15-07-94

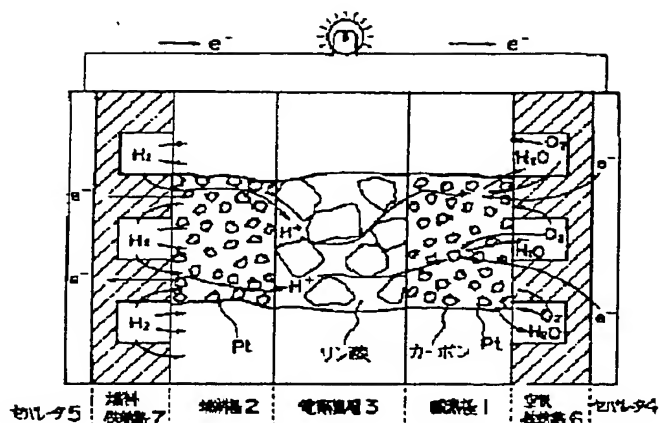
APPLICATION DATE : 24-12-92
APPLICATION NUMBER : 04344485

APPLICANT : MITSUBISHI ELECTRIC CORP;

INVENTOR : MITSUNAGA TATSUO;

INT.CL. : H01M 4/96 H01M 4/86

TITLE : FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To stabilize a fuel cell characteristic by improving corrosion resistance in anode carbon being an electrode material of a fuel cell, and setting a specific surface area of carbon of both electrodes in the same degree.

CONSTITUTION: Since a carbon carrier used in an anode 2 is formed in corrosion resistant heat treated carbon black, corrosion resistance of the anode 2 is heightened, so that an increase in a phosphoric acid absorbing quantity caused by corrosion and deterioration of an anode characteristic caused by the result can be prevented. Since the carrier having a specific surface area similar to the anode 2 and a cathode 1 is used, phosphoric acid absorbing characteristics can balance with each other in both electrodes, so that excessive phosphoric acid movement can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-196173

(43) 公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
II O 1 M	4/96	B		
	4/86	B		

審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁)

(21) 出願番号 特願平4-344485

(22) 出願日 平成4年(1992)12月24日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目2番3号

(72) 発明者 荒金 淳

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三好 英明

神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

(72) 発明者 光永 達雄

神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

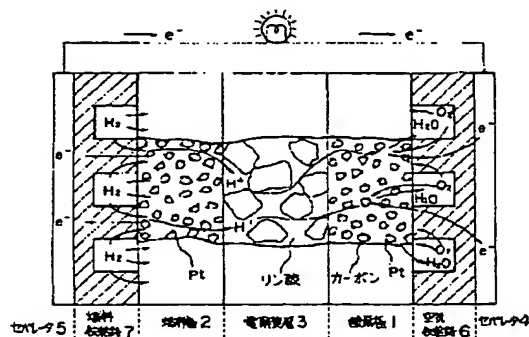
(74) 代理人 芥理士 倉我 眞照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の電極材料であるアノードのカーボンの耐食性を向上させ、かつ両極のカーボンの比表面積を同等程度にして、電池特性の安定化を図る。

【構成】 アノード2に用いられているカーボン担体を耐食性のある熱処理カーボンブラックにすることにより、アノード2の耐食性が高まり、腐食によるリン酸吸収量の増大とその結果引き起こされるアノード特性の悪化を防止する。また、アノード2とカソード1に比表面積の類似した担体を用いることにより、両電極でのリン酸吸収特性が均衡し、過度のリン酸移動を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体として、10.00～2700℃の温度範囲でグラファイト化した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とする燃料電池。

【請求項3】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記酸素極での還元反応を促進する触媒の担体及び上記燃料極での酸素反応を促進する触媒の担体として、カーボンブラックの熱処理温度を変えて上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c を調整した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項4】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_c \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、燃料電池に関し、特に電池特性の安定化を向上させるために電極に用いられる触媒の担体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池には、アルカリ型、リン酸型、プロトン交換膜型、熔融炭酸塩型、固体電解質型などが知られている。このうち、最も開発の段階が進んでいるリン酸型燃料電池を用いて従来技術を説明する。

【0003】 図8はリン酸型燃料電池の原理を説明する図で、図において、1は酸素などの還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極、2は水素などの燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極、3はこれらの電極1、2間に介在する電解質層を示し、これら主構成材料を積層して積層型燃

料電池を構成することができる。なお、上記各々の電極1、2にガスを供給する流路をもったセパレータ4と5が挟むような構成になっている。

【0004】 そして、上記酸素極1と上記燃料極2には、白金などの貴金属微粒子をカーボンに担持した触媒が、また、上記電解質層3には、電子絶縁性の粉末が、さらに、上記セパレータ4、5には、ガス不透過性のカーボン板が用いられており、上記燃料極2に燃料供給路7から供給される水素 H_2 は、燃料極1中で電子 e^- と水素イオン H^+ になって、電子 e^- は外部回路を通り、水素イオン H^+ は電解質層3のリン酸中を通り酸素極1に移動し、そこへ空気供給路6から供給される酸素 O_2 と反応し電気と水 H_2O を発生する。

【0005】 上述した構造を有するリン酸型燃料電池において、酸素極（以下カソードと呼称する）1、燃料極（以下アノードと呼称する）2には、ともに、高比表面積を持つカーボンなどの担体に白金を担持した触媒を使用している。カーボンの比表面積はその種類により大きく異なり、数十から数千 m^2/g 以上にわたる。そのなかでも、リン酸型燃料電池では、多くの場合、50～400 m^2/g のものを用いている。また、白金の担持量はそれぞれの電極に要求される特性により異なるが、およそ5～30重量%である。

【0006】 上記カソード1、アノード2はそれぞれ電極反応に必要なガスが供給されることにより一定の電位を示す。すなわち、カソード1には空気供給路6から空気を供給することにより、無負荷時で1.0V程度を示し、アノード2には燃料供給路7から燃料ガス（例えば水素80%、二酸化炭素19%、一酸化炭素1%）を供給することにより、無負荷時で5～10mV（いずれの電位も水素電極に対して）を示す。このうち、カソード1は、1.0Vという高電位と約200℃の熱リン酸という二者からなる腐食性雰囲気における安定性を向上させる目的で、触媒担体には耐食性に優れた熱処理カーボンブラックが用いられている。

【0007】 この熱処理工程はアセチレンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックをおよそ1800～2800℃の温度で熱処理するものである。この工程で、カーボンブラックの表面に存在する官能基は分解され、比表面積が減少すると共に、カーボンの面間隔（格子間隔）が減少し、グラファイトの値に近づく。これらの表面及び構造面での改質が上記腐食性雰囲気での安定性につながると考えられている。

【0008】 ところが、このカーボンの熱処理工程は、当然ながら製造コストアップにつながり、その適用は高電位におかれるカソードに限定されていた。アノード2は、後述するように、その環境から考えて耐食性は重要でないと考えられていたためである。すなわち、アノード2用の担体は熱処理を施していないカーボンブラックが用いられていた。この触媒の使い分けについては、例

えば日本化学会誌NO. 10, 1988, P. 1670にその記載がある。

【0009】以上のことから、両電極に用いられるカーボンの特徴は以下のように定性的に説明される。すなわち、カソード1に用いられるカーボンは熱処理を施しており、比表面積が比較的小さい(50~200m²/g)、粒径が比較的大きい、表面官能基の数が少ない、などの特徴を一般的に持つのに対し、アノード2に用いられるカーボンは、熱処理が施されず、比表面積が比較的大きい(200~400m²/g)、粒径が小さい、表面官能基の数が多く、等の一般的特徴を持つ。

【0010】これらの一般的特徴は、リン酸型燃料電池の動作環境、条件等を反映させて考えると、以下のような優劣が生じる。すなわち、比表面積及び表面官能基の数は腐食量に影響し、比表面積が大きいほど或いは表面官能基の数が多くほど腐食量は多くなる。また、比表面積が大きく、粒径が小さいほど電解質であるリン酸の吸収量が多くなる。当然ながら、これらの腐食量、リン酸吸収量などの特性は、各電極が置かれる環境、電池の動作条件などに影響される。

【0011】従って、腐食性の進行し易いアノード担体であっても、動作環境(電位)が低く腐食が起こりにくい条件であるため、実際にはアノード担体の腐食は問題にならないとされていた。すなわち、上述のカソード1及びアノード2のカーボン担体の状態では、アノード2の腐食がカソード1と同程度に起こるとは考えられず、余り注意は払われていなかった。

【0012】また、上述したカソード1及びアノード2のカーボン担体の状態では、両極の担体の比表面積の差異に起因して、また、アノード2の担体の腐食に起因して、リン酸吸収量の差異が両電極間で起こり、カソード1側のリン酸がアノード2側に移動するという事態が生じるが、従来、このような事態が発生することが認識されていなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで、実際の電池を動作させてみて、その動作後の電極中のカーボンの状態を観察すると共に、リン酸吸収量の分析を実施し、電池特性の変化と対応させたところ、アノード2の担体の腐食が実際に起こっていることが確認された。また、アノード2中のリン酸量が増大していることも判明した。このように、アノード2担体の腐食等に起因してアノード2中のリン酸量が増加すると、アノード2中のガス(水素)の拡散性が悪化し電池特性の悪化につながると考えられる。

【0014】アノード2中の水素ガスの拡散性が低下するとカソード1の電位が上昇する。その結果、200℃、100%という動作条件と相まって、カソード1の腐食が進行する。このとき、カソード1ではカーボン担体の腐食のみならず、担体上に担持されている白金も腐

食する。すなわち、白金は電解質であるリン酸中に溶解する。この時、これらの腐食と同時にカソード1中の電解質量が増加する。

【0015】このような事態が起こると、カソード1中のガス(酸素)の拡散性が悪化し、反応活性点近傍での酸素分圧が低下し、カソード特性の低下が起こる。そして、この変化は電池特性の低下となって現れる。この減少が起こると、特性の回復を図ることは難しく、むしろ、ガスの拡散性は悪化の一途をたどるだけである。そして、電池として再生不能な状態に陥る。

【0016】以上述べたように、担体の腐食によって電池特性が低下するだけでなく、各電極における電解質量が過剰になると、同様にガス拡散性が悪化して電池特性が低下する。その原因となるのがカソード1とアノード2との間におけるリン酸吸収力の差異である。

【0017】そこで、この発明は、上述した点に鑑み込まれたもので、アノード担体の腐食を防止すると共に、カソードとアノード間のリン酸量を均質化してカソード及びアノードへのリン酸移動を抑制することができる燃料電池を得ることを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体として、1000~2700℃の温度範囲でグラファイト化した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とするものである。

【0019】また、請求項2に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とするものである。

【0020】また、請求項3に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記酸素極での還元反応を促進する触媒の担体及び上記燃料極での酸素反応を促進する触媒の担体として、カーボンブラックの熱処理温度を変えて上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c を調整した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とするものである。

【0021】さらに、請求項4に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、還元剤ガス等の還元

反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_c \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とするものである。

【0022】

【作用】この発明の請求項1による燃料電池においては、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体として、酸素極での還元反応を促進させる触媒の担体と同様に、 $1000 \sim 2700^\circ\text{C}$ の温度範囲でグラファイト化した熱処理カーボンブラックを用いることにより、カーボンの耐食性を高めて腐食によるリン酸吸収量の増加を抑制し、燃料極の特性悪化を防止する。

【0023】また、請求項2による燃料電池においては、酸素極及び燃料極に用いられる担体の比表面積を同程度にすることにより、両極間のリン酸吸収力を均衡化させて両極間でのリン酸吸収量の増加を抑制する。

【0024】また、請求項3による燃料電池においては、カーボンブラックの熱処理温度を変えることによって燃料極と酸素極の比表面積を調整することにより、腐食の原因となる表面官能基数を減少させると共に粒径の増大により両極に用いられる担体の比表面積を比較的簡単に同程度にすることができ、両極間のリン酸吸収力を均衡化させる。

【0025】さらに、請求項4による燃料電池においては、カーボン担体の安定性を重視して熱処理温度を高め、比表面積を低く設定して電池特性の安定性を一層向上させる。

【0026】

【実施例】以下、この発明を各実施例について詳細に説明する。

実施例1. 燃料電池の基本的構成は、図8と同様である。まず、この実施例1においては、アノード担体の腐食を防止するために、カソード2に用いられている担体と同様に、アノード担体にも熱処理したカーボンブラックを用いた。熱処理したカーボンブラックを用いることで熱リン酸に対する耐食性を高めることができる。

【0027】熱処理工程が腐食の観点で効果的となる理由としては、熱処理によりカーボンの表面が改質されることが上げられる。また、熱処理温度によっては、カーボンの結晶構造自身が変化する。カーボンブラックの結晶構造は、 1000°C 程度から変化する。そして、グラファイトへとその構造は近づいて行く。

【0028】すなわち、表面官能基の多い、2次元的で、小さな(例えば $300 \sim 500$ オングストローム程度)アモルファス状であるカーボンブラックの状態から、表面官能基が酸化若しくは脱離した、3次元的で比較的結晶性の良い、数千オングストロームにも成長した

状態に変化する。

【0029】このグラファイトへとその結晶構造が変化する過程は、グラファイト化(graphitization)と呼ばれる。このグラファイト化は、熱処理温度が高いほど進行する。グラファイト化の上限温度はおよそ 2700°C である。この温度を越えるとカーボンは蒸発し始めるためである。

【0030】この熱処理を通じてのグラファイト化により、腐食の原因となる表面官能基数は減少すると同時に、粒径の増大により比表面積(単位重量当たりの表面積)も減少する。

【0031】また、アノード2への過度のリン酸移動を防止するために、カソード1に用いられているカーボン担体と類似した比表面積をもつカーボン担体をアノード2に用いた。このときも、上述のように熱処理を施したカーボンブラックを用いることができる。また、カーボンブラック以外の材料、例えばTiCなどを用いることができる。

【0032】このように、アノード担体として熱処理したカーボンブラックを用いることにより、カーボンの耐食性が高まり、リン酸吸収量の増加が抑制される。また、カソード1及びアノード2に用いられる担体の比表面積を同程度にすることにより、カソード1及びアノード2間のリン酸吸収力が均衡化し、カソード1及びアノード2でのリン酸吸収量の増加が抑制される。

【0033】実施例2. 実施例2においては、具体的に、カーボン担体として、熱処理したBlack Pearl(Black Pearlは、米国、Cabot社製)を用いた。Black Pearlの熱処理温度は 2500°C とした。比表面積はBET法で測定し、およそ $200 \text{ m}^2/\text{g}$ が得られた。この熱処理したカーボンブラックをアノード2及びカソード1の両方の担体に採用した。

【0034】そして、所定の製法に従って電極化し、得られた電極とSICマトリクスを用いた所定の手順に従って電池に組み立て、特性とその安定性評価を行った。その結果を図1に示す。また、アノード触媒担体に熱処理をしていないカーボンブラックを用いた従来例Bを、比較のために合わせて図1に示す。運転開始後100時間程度以内の初期状態では、本実施例による電池Aは従来例Bと比較して若干低い特性を示した。しかし、長期安定性では本発明の方が従来例と比較して良い特性を示した。

【0035】実施例3. 実施例3においては、カーボン担体として、熱処理したVulcan XC-72を用いた。このカーボンブラックの比表面積はおよそ $240 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このカーボンブラックを出発材料として、その熱処理温度と比表面積の関係を調べた結果を図2に示す。熱処理雰囲気は窒素中とした。

【0036】図2に示されるように、熱処理温度が高くなるに従って比表面積は小さくなった。このように熱処

7
処理温度を変えた試料を幾種かつくり、カソード1及びアノード2の担体の組み合わせを変えて電池を組み立て、特性評価を行った。カソード1及びアノード2担体の組み合わせ、およびその電池の呼称を表1に、そして、それら電池の特性の経時変化の様子を図3に示す。図3に*

8
*において、運転1万時間後の電池電圧を V_t 、その動作期間中の最大電圧を V_{max} とする。そのとき、1万時間における電池の安定性は V_t/V_{max} で表すこととする。

【0037】

【表1】

表1

電池	触媒担体の熱処理温度 (°C)	
	カソード	アノード
C	2500	2500
D	2500	1800
E	1800	1800
F	1800	なし

【0038】実施例4. 実施例4において、カーボン担体として、Vulcan XC-72を選定し、熱処理温度を変えたサンプルを作成した。そして、上記実施例3と同様に、電極1、2、電解質3としてのマトリクス20の構成のサンプルとした。各電極、マトリクスには所定のリン酸量を含浸させた。そして、一定時間、120°Cで加熱した。そして、分解後、各電極に含浸されているリン酸量を分析した。リン酸量分析は、温水抽出、ICP分析によった。

【0039】その結果を図4に示す。図4において、 S_a はアノード2での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積、 S_c はカソード1での還元反応を促進する触媒の担体の比表面積を示し、この図4から S_c/S_a 値が大きくなるほどカソード1中のリン酸量はアノード2中30と比較して相対的に大きくなっていることが分かる。また、別の実験で図4に示される縦軸の値が基準となる値(1)から50%低下した場合、カソード中の触媒の電※

※解質による濡れの低下が生じ活性表面積が減少し電池特性が低下することが分かっている。さらに、縦軸の値が基準となる値(1)から100%増加したとき(倍増したとき)、カソード1中の電解質による過度の濡れが進行し、電極中のガス拡散性が悪化し電池特性が低下することが分かっている。

【0040】そこで、これらの許容される縦軸の値から S_c/S_a 値の範囲を求めると、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ が得られた。この範囲になるようにカソード1とアノード2担体の比表面積を調整することで、カソード1中のリン酸量は適切に保たれる。その結果、電池特性は良好となる。

【0041】そこで、この電池特性について、図1、図2、図3及び表1を再整理すると表2が得られた。

【0042】

【表2】

表2 比表面積と電池特性

電池	S_c (m^2/g)	S_a (m^2/g)	V_t (mV)	V_{max} (mV)	$\frac{V_t}{V_{max}}$
C	70	70	589	598	0.985
D	70	100	626	635	0.986
E	100	100	652	657	0.992
F	100	240	627	658	0.953
A	200	200	637	658	0.968

【0043】表2から、カソード1及びアノード2の比表面積と、電池電圧の最大値 V_{max} と電池動作1万時間

後の電池電圧と電池動作1万時間における電池電圧の低下率 V_t/V_{max} の関係を比較することができる。

【0044】さらに、表2の関係を図示したものが、図5及び図6である。良好なる電池とは、最大電圧が高く、低下率が小さいものを指し、図5及び図6から、期待する最大電圧、低下率を規定すれば比表面積の範囲を定めることができる。すなわち、最大電圧が640mV以上、低下率が0.96以上とすると、図5から $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、図6から $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が得られる。

【0045】以上の結果をまとめると、電池性能上、好ましい比表面積の範囲は図7の範囲に限定される。すなわち、図7において斜線部で示される範囲の比表面積をもつ担体を用いた電池の特性が優れている。さらに、カソード担体の安定性を重視して熱処理温度を高め、比表面積を低く設定すると電池特性の安定性は一層向上する。この時、カソード担体の比表面積の上限値を設定することができ、図7では $S_c \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。

【0046】上述したように、アノード2に用いられる触媒担体カーボンを熱処理することにより、熱リン酸に対する耐食性が向上し電池特性の安定性が向上した。また、担体カーボンの比表面積をカソード1とアノード2で調整し、リン酸の移動が両極で起こらないか、もしくはその量を低下させることにより、電池特性の安定性を向上させることができる。

【0047】なお、上記各実施例は、電解質層3にリン酸を用いるリン酸型燃料電池について説明したが、その他の電解質を用いる燃料電池、例えばアルカリ型、プロトン交換膜型の燃料電池についても、上記各実施例で示されたように、カーボン等の担体に活物質を担持した触媒を用いる系であれば適用可能であることは明らかである。

【0048】また、上述した酸素極1、燃料極2及び電解質層3の主構成材料を、積層してこれにセパレート4、5と燃料供給路7及び空気供給路6を付加して積層型燃料電池を構成できるのは勿論である。

【0049】

【発明の効果】以上のように、この発明の請求項1によれば、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体として、1000~2700℃の温度範囲でグラファイト化した熱処理カーボンブラックを用いたので、酸素極での還元反応を促進させる触媒の担体と同様に、カーボンの耐食性を高めて腐食によるリン酸吸収量の増加を抑制し、燃料極の特性悪化を防止することができるという効果がある。

【0050】また、請求項2によれば、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c)$

$\geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c / S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したので、酸素極及び燃料極に用いられる担体の比表面積を同程度にすることにより、両極間のリン酸吸収力を均衡化させて両極間でのリン酸吸収量の増加を抑制することができるという効果がある。

【0051】また、請求項3によれば、酸素極での還元反応を促進する触媒の担体及び燃料極での酸素反応を促進する触媒の担体として、カーボンブラックの熱処理温度を変えて上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c を調整した熱処理カーボンブラックを用いたので、腐食の原因となる表面官能基数を減少させると共に粒径の増大により両極に用いられる担体の比表面積を比較的簡単に同程度にすることができ、両極間のリン酸吸収力を均衡化させることができるという効果がある。

【0052】さらに、請求項4によれば、酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c を熱処理することにより調整し、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_c \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c / S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したので、カーボン担体の安定性を重視して熱処理温度を高め、比表面積を低く設定して電池特性の安定性を一層向上させることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例2に係る電池特性の経時変化を示す特性図である。

【図2】この発明の実施例3に係る熱処理温度と比表面積の関係を示す特性図である。

【図3】この発明の実施例3に係る電池特性の経時変化を示す特性図である。

【図4】この発明の実施例4に係るカソード中のリン酸量と比表面積の関係を示す特性図である。

【図5】この発明の実施例4に係る電池電圧の低下率と S_a との関係を示す特性図である。

【図6】この発明の実施例4に係る最大電池電圧と $(S_a + S_c)$ との関係を示す特性図である。

【図7】この発明の実施例4に係る電池性能上好ましい S_c と S_a の範囲を示す特性図である。

【図8】燃料電池の原理を説明する構成図である。

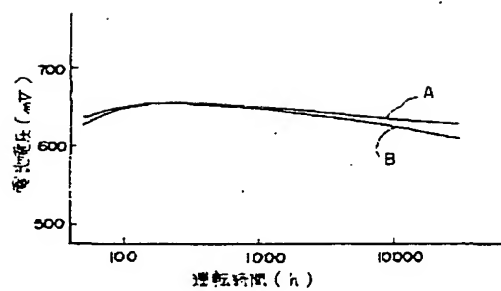
【符号の説明】

- 1 酸素極 (カソード)
- 2 燃料極 (アノード)
- 3 電解質層

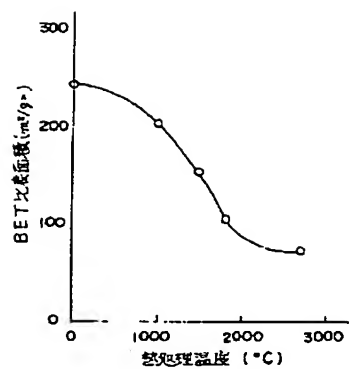
(7)

特開平6-196173

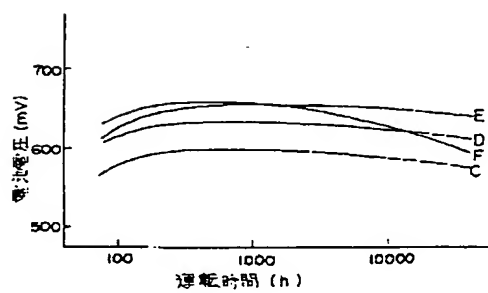
【図1】



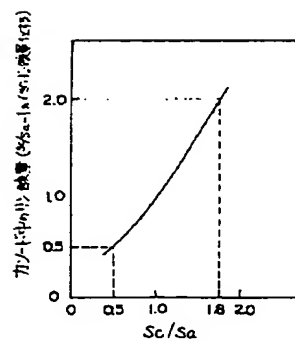
【図2】



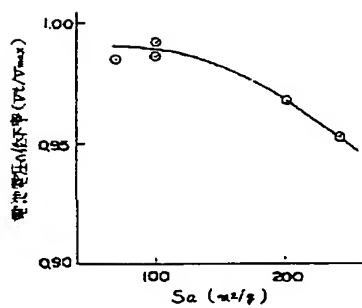
【図3】



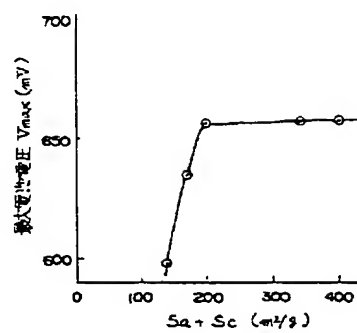
【図4】



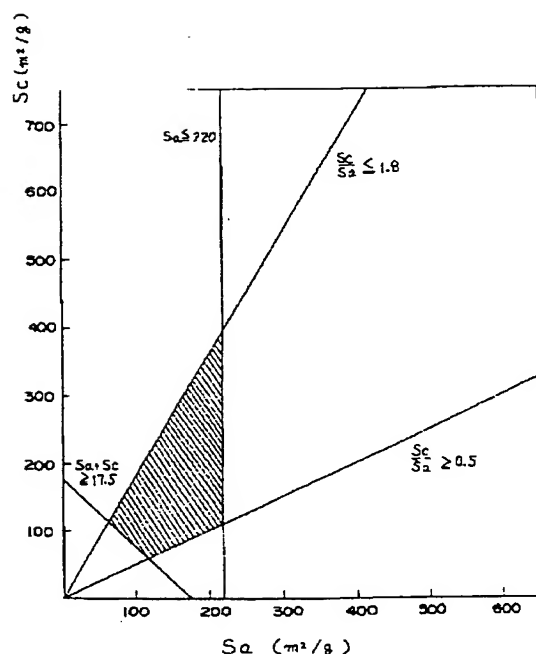
【図5】



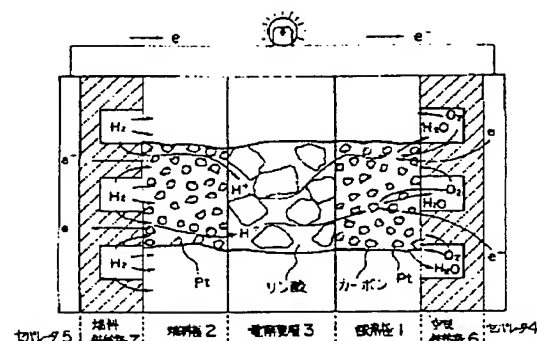
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成5年4月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体として、1000～2700℃の温度範囲でグラファイト化した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とする燃料電池。

【請求項3】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記酸素極での還元反応を促進する触媒の担体及び上記燃料極での酸素反応を促進する触媒の担体として、カーボンブラックの熱処理温度を変えて上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c を調整した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項4】 燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_c \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とする燃料電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】図8はリン酸型燃料電池の原理を説明する図で、図において、1は酸素などの酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極、2は水素などの燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極、3はこれらの電極1、2間に介在する電解質層を示し、これら主構成材料を積層して積層型燃料電池を構成することができる。なお、上記各々の電極1、2にガスを供給する流路をもったセパレータ4と5が挟むような構成になっている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体として、1000～2700℃の温度範囲でグラファイト化した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とするものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】また、請求項2に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記

酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とするものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】また、請求項3に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記酸素極での還元反応を促進する触媒の担体及び上記燃料極での酸素反応を促進する触媒の担体として、カーボンブラックの熱処理温度を変えて上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c を調整した熱処理カーボンブラックを用いたことを特徴とするものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】さらに、請求項4に係る燃料電池は、燃料ガス等の酸化反応を司る燃料極と、酸化剤ガス等の還元反応を司る酸素極と、これらの電極間に介在する電解質層とを主構成材料とする燃料電池において、上記燃料極での酸化反応を促進する触媒の担体の比表面積 S_a と上記酸素極での触媒の担体の比表面積 S_c との関係を、 $(S_a + S_c) \geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_a \leq 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $S_c \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5 \leq S_c/S_a \leq 1.8$ の範囲に設定したことを特徴とするものである。

THIS PAGE BLANK (USP 10,